

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269685

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C25B 11/06

C25B 1/30

(21)Application number : 10-090774

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 18.03.1998

(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI

WAKITA SHUHEI

NISHIKI YOSHINORI

IIDA MASAMORI

(54) PRODUCTION OF INFUSIBLE METAL ELECTRODE AND ELECTROLYTIC CELL USING THAT ELECTRODE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an infusible electrode in a simple and small-size device by suspending a diamond fine powder having conductivity in a liquid containing a valve metal salt to prepare a coating liquid, applying the coating liquid on a valve metal base body, and pyrolyzing to form an electrode material layer.

SOLUTION: Impurities such as boron, phosphorus and graphite are added to a diamond fine powder to give conductivity. As for the electrode base body, a material essentially comprising a valve metal or valve metal alloy such as titanium, tantalum, niobium and zirconium is used. The conductive diamond fine powder is suspended in a soln. of the valve metal salt. The obtd. coating liquid is applied on a base body and pyrolyzed at about 450 to 650° C to form a rutile-type oxide layer having poor crystallinity on the surface. Thus, the electrode material layer is deposited on the surface of the base body. The obtd. infusible metal electrode has high oxygen overvoltage and can be widely used as an anode for the production of oxygen and ozone by electrolysis of water, and moreover, for the electrolytic oxidation of org. substances. Further, the obtd. electrode can be used as a cathode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269685

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 B 11/06
1/30

識別記号

F I

C 2 5 B 11/06
1/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-90774

(22) 出願日 平成10年(1998)3月18日

(71) 出願人 390014579

ベルメレック電極株式会社
神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(72) 発明者 島宗 孝之

東京都町田市本町田3006番地30

(72) 発明者 脇田 修平

神奈川県藤沢市辻堂元町5-5-9、I I
- 3

(72) 発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23の304

(72) 発明者 飯田 昌盛

東京都杉並区阿佐ヶ谷北2丁目17番7号

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

(54) 【発明の名称】 不溶性金属電極の製造方法及び該電極を使用する電解槽

(57) 【要約】

【目的】 ダイヤモンドを電極物質として電極基体上に被覆して不溶性電極を製造する際の従来の化学蒸着法に代わる製造方法を提案し、化学蒸着法の欠点である設備の大型化と電極性能の低下を解消する。

【構成】 導電性を有するダイヤモンドと弁金属酸化物から成る電極物質層を、前記ダイヤモンドを弁金属塩に懸濁した液を弁金属から成る電極基体上に塗布し熱分解して製造する。熱分解法という化学蒸着法のような大型の装置を必要としない手法により電極物質層を形成でき、更に電極物質層と電極基体が弁金属という共通成分を含むため、電極物質層の剥離や溶出が抑制され長期間に渡り安定した電解運転を継続できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性を有するダイヤモンドの微粉末を弁金属塩を含む液中に懸濁した塗布液を、弁金属基体表面に塗布し熱分解により該基体表面に前記ダイヤモンド微粉末と弁金属酸化物を電極物質層として被覆することを特徴とする不溶性金属電極の製造方法。

【請求項2】 硼素、リン、グラファイト及び無定形酸化珪素から選択される不純物を添加してダイヤモンドに導電性を付与するようにした請求項1に記載の方法。

【請求項3】 不純物が硼素でありダイヤモンド微粉末を酸化硼素中で加熱処理して硼素をダイヤモンド中に拡散して導電性ダイヤモンドとした請求項1に記載の方法。

【請求項4】 導電性を有するダイヤモンドを熱化学蒸着法により製造した請求項1に記載の方法。

【請求項5】 イオン交換膜で区画された陽極室及び陰極室の2室、又は陽極室、中間室及び陰極室の3室を有する電解槽において、前記陽極室に収容される陽極及び前記陰極室に収容される陰極の少なくとも一方が、弁金属から成る電極基体、及び該電極基体表面に導電性を有するダイヤモンドの微粉末を弁金属塩を含む液中に懸濁した塗布液を塗布し熱分解により該基体表面に前記ダイヤモンド微粉末と弁金属酸化物を電極物質層として被覆した電極であることを特徴とする電解槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性のダイヤモンド構造を有する電極物質を有する不溶性金属電極の製造方法及び該電極を使用する電解槽に関し、より詳細には比較的簡単にかつ小型の装置により製造できる不溶性金属電極の製造方法及び該電極を使用する電解槽に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】水、あるいは電解質を溶解した電解液を電解して有用な各種物質を製造する試みは従来から広く行なわれている。これらの電解法の開発により従来の製品の製造過程が大きく変化しているものがある。例えば半導体デバイスや液晶パネルの製造過程の洗浄には従来は有機溶剤やフッ酸、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、及びオゾン水や過酸化水素水などの酸化剤が多く使用されていた。しかしこれらの薬剤は使用に際して危険であるだけでなく、有機溶剤はオゾン層破壊などの環境問題を誘起する可能性があること、又他の無機酸や塩類ではその廃水処理に多くの手間とコストが掛かるなどの問題があった。更にこれらの薬剤によって洗浄処理を行なったデバイスや液晶パネルではこれらの薬剤を除去するために多量のいわゆる超純水を使用しなければならないという問題点を有していた。

【0003】更に前記デバイスやパネルの他にも、医療や食品工業などでは殺菌や洗浄にあたって多量の洗剤を使用するとともに、やはり多量の水でそれらを洗い流さ

なければならず、その水使用量が膨大になるという問題点があった。これらの問題点を解決するために、最近では隔膜で陽極室と陰極室に区画した電解槽で水又は微量の塩酸や食塩、塩化アンモニウムなどの塩を添加した水を電解することにより、陽極室から酸化還元電位(ORP)の高い即ち酸化性が極めて強くかつ僅かに酸性を有する水溶液を、又陰極室からORPの低い即ち還元性が極めて強くかつ僅かに塩基性を有する水溶液をそれぞれ生成し、これらを前記デバイス等の洗浄に使用することが行なわれている。

【0004】この電解用の電極として金属電極を使用すると電極物質が徐々に電解液中に溶出して電解液を汚染するため(例えば白金被覆チタン電極の場合、その消費速度は1~10 μ g/AH程度であり、電解液中で使用する標準的には1~10ppb程度の白金が溶解して混入する)前述のデバイスや液晶の洗浄用としては使用できなくなる。金属混入を避けるためには、電極として非金属型にすれば良く、非金属として使用可能な物質として炭素がある。炭素電極は通常多孔質であるため電解の進行とともに破壊や溶解が起こり易く、又陽極として使用すると一部が酸化して炭酸ガスとなり消耗が速いという問題点がある。又陰極として使用する場合でも炭酸ガスとしての揮発はないものの、生成する水素の気泡が陽極側酸素より小さく電極の破壊が進み易いという問題点がある。この破壊の進行を防止するために大きな電流を流すことができず、必然的に大きなORPが得られないという問題点がある。

【0005】近年導電性を付与したダイヤモンドが開発されている。ダイヤモンドは熱伝導性、光学的透過性、高温かつ酸化に対する耐久性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子として有望とされている。本発明者らは、炭素に代わる電極物質としてダイヤモンドを検討し、導電性を付与したダイヤモンドを電極物質とする電極を提案した。ダイヤモンドは通常導電性を有しないため、基体にダイヤモンドを付着する際又はその前後に導電性を付与するための不純物である硼素、リン又はグラファイト等を添加(ドーピング)する。このドーピングは化学蒸着(CVD)法で行われることが多く、該CVD法により得られる半導性ダイヤモンドはその導電性、化学的安定性から電解用電極として有効であると考えられ、実用化に向けて多くの検討がなされている。

【0006】ダイヤモンドは電解用電極としては極めて大きい酸素発生過電圧を有するため大きな酸化性が期待でき陽極酸化用としての可能性が指摘されている。しかしながら現在までのダイヤモンドを電極物質とする電極の製造は主として前記CVD法で行われ、該CVD法では基体温度が800℃と極めて高くなりその応用に制限があること、又基体上に薄膜ダイヤモンドを形成するため

には、通常減圧下で水素ガス雰囲気で行う必要があり、設備が大型化して高価になり、仮に設備を設置しても連続的に所望の電極を製造することが困難であり、生産性にも問題が残る、特に大型の電極基体を使用する際に設備の大型化が問題になり更に基体表面に均一に電極物質層を被覆することが困難になる。そのためダイヤモンドの電極としての優秀な性能にもかかわらず、実際の応用は付加価値の極めて高い分野に限られるという問題点がある。

【0007】一方電極としてのダイヤモンドは、上記のように水溶液中で極めて高い酸素過電圧を有するので、陽極酸化用として又は無機及び有機合成用として大きな可能性を有しており、更に電極並びにそれを使用する電解プロセスの応用範囲は極めて広くなると考えられる。しかもダイヤモンドは前述した従来から使用されている炭素電極と構成成分が本質的に同一で、しかも炭素電極の主体であるグラファイト電極に比較してその化学結合は三次元的共有結合であるためより安定で、炭素電極より遙かに安定した長期間の寿命を有すると考えられる。従って炭素電極で問題とする炭素自身の酸化による消耗も殆ど問題にならない。又たとえ消耗が起こっても炭酸ガスとして放出されるため電解液の汚染が生ずることはない。このようにダイヤモンドは、極めて高い電流密度でも安定した電解が進行し比較的小型の電極でも電流を大きく取れるので電解用電極として有用な物質であると期待されながら前述した通り製造条件が厳しいために殆ど実用化されることがなく、実験室的にその特性の測定が試みられる程度であった。

【0008】

【発明の目的】本発明は、前述の従来技術の問題点を解消し、比較的簡単にかつ小型の製造装置で製造できる導電性ダイヤモンドを電極物質として含有する不溶性金属電極の製造方法及び該電極を使用する電解槽を提供することを目的とする。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明方法は、導電性を有するダイヤモンドの微粉末を弁金属塩を含む液中に懸濁した塗布液を、弁金属基体表面に塗布し熱分解により該基体表面に前記ダイヤモンド微粉末と弁金属酸化物を電極物質層として被覆することを特徴とする不溶性金属電極の製造方法であり、該方法によると容易に導電性ダイヤモンドを電極物質とする自由な大きさや形状を有する電極が得られる。又該電極を2室法又は3室法の電解槽に設置して電解を行うと高効率でオゾン等の所望生成物が得られる。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。従来のダイヤモンドを電極物質とする電極は、基体であるチタン板やシリコン板上にダイヤモンドをCVD法により成長させることにより製造していた。なおこの際にダイヤモンドに導電性を与えるため雰囲気ガス中に例えば硼酸を加

えてダイヤモンドに硼素をドーピングしている。この場合CVD法では基体となる板の結晶方向に対応してダイヤモンドの方位もある程度規制されることが知られ、これによって成長するダイヤモンドが安定化するとされている。しかしながら本発明者らの検討によると、CVD法ではその条件によりダイヤモンドの成長の方向性がほぼ決定され、又成長速度を速くするとダイヤモンドの結晶子が小さくなり、時としてはX線的に非晶質に近づくことが判ったが、これらの条件差による電極特性への影響は見られなかった。つまりCVD法で製造した導電性ダイヤモンドも他の方法で製造した導電性ダイヤモンドも、換言するとダイヤモンドが多結晶であっても非晶質であっても、電極特性の面では殆ど差がなく電極としてはほぼ同等の特性を示し電解時も安定で、電気伝導性が若干異なる程度である。従って原料となるダイヤモンドの製造はCVD法による必要はなく、市販の粉末ダイヤモンドで十分であり、導電性を与えるための硼素等の不純物の添加法も限定されない。

【0011】本発明はこの知見によりなされたもので、従来の電極製造に使用されている熱分解法を導電性ダイヤモンドを電極物質として含む不溶性金属電極の製造に応用しようとするものである。本発明に係る製造方法では、原料として粉末又は粒状等の微細粒子（微粉末）から成るダイヤモンド（粒径は特に限定されないが0.1～100 μm程度が好ましく化学的安定性からは粒径は小さい方がよい）を使用する。なお本発明で使用するダイヤモンドは、ダイヤモンド自身に限定されるものでなく、ダイヤモンドと同じ又は類似する結晶構造を有する炭化珪素や炭化チタンも導電性のダイヤモンド構造の電極物質として使用できる。

【0012】このダイヤモンドは電極基体への被覆前に導電性を与えておく。この導電性付与は、硼素、リン、グラファイト、無定形酸化珪素等の不純物を添加することにより行う。この添加はダイヤモンドが導電性になれば、どのような方法により行っても良いが、例えばダイヤモンド粉末と不純物そのものやその溶液又は熱分解して不純物となる物質やその溶液を加熱混合したり、CVD法でダイヤモンド粉末に不純物を担持しても良い。前者の加熱混合で硼素を添加するには、ダイヤモンド粉末を硼酸とともに400～800℃で硼酸の揮散を抑制しながら加熱すれば良い。後者のCVD法は電極基体へのダイヤモンドの被覆ではないため、比較的小型の装置で簡便に行うことができる。ダイヤモンドに対する不純物量は導電性に大きく関与し、導電性が十分に得られれば特に限定されないが、通常は100～10000 ppmが望ましい。

【0013】電極基体はチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等の弁金属や弁金属合金等の弁金属を主成分とする材料を使用する。これらの弁金属材料を使用するのは、後述の通り電極物質であるダイヤモンドと混合される弁金属やその酸化物との親和力を高めるためであ

る。電極基体はCVD法の場合には蒸着の可否を決定する重要な要件となるのに対し、本発明では単に弁金属であれば形状や大きさに制限はない。該基体は後述する導電性ダイヤモンドを含む電極物質層との密着性を向上させるため及び実質電流密度を低下させるために、表面粗化を行うことが好ましく、高電流密度条件で使用する場合には#20程度のアリミナグリッド等を使用して表面を大きく粗し、腐食条件下の比較的低電流密度下で使用する場合には#60~120程度の細かいアリミナグリッドで表面粗化を行ない被覆の付着性を向上させることが望ましい。

【0014】この電極基体に前述の導電性ダイヤモンドを被覆するには、まず前記導電性ダイヤモンド粉末を弁金属塩の溶液に懸濁する。この弁金属も前記基体と同様にチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等から選択する。なお弁金属として1種類のみを使用しても良いが、2種類以上を使用して2種類以上の弁金属酸化物とすると更に導電性が高まり良好な安定化を達成できる。又弁金属塩は塩化物が最も望ましいが硝酸塩や有機金属塩例えばブチルチタネートやブチルタンタレートも使用できる。前記懸濁液を前記電極基体に塗布しかつ加熱焼成を行って前記弁金属塩を弁金属酸化物へ変換しかつ該弁金属酸化物を導電性ダイヤモンド粉末とともに前記電極基体表面へ担持して電極物質層とする。導電性ダイヤモンド粉末を懸濁させる溶液として弁金属塩の溶液を使用する理由は、熱分解により生成する弁金属酸化物が極めて耐食性に優れるとともに導電性を有するので電気を流すことができ、更に弁金属酸化物のみでは電極物質としての働きが極めて希薄であり、電極としての機能を殆ど有しないという特徴があるからであり、前記導電性ダイヤモンドを弁金属酸化物とともに担持することにより導電性ダイヤモンドの特性が十分に生かされる。又前記弁金属酸化物は前述した電極基体である弁金属との親和力を高めて電極物質の電極基体からの剥離を防止するため使用する。

【0015】熱分解の温度はダイヤモンドが800℃までは安定であることを考慮してその温度以下で適宜に決定すれば良い。又加熱分解-焼成の工程を複数回行って所望量のダイヤモンド及び弁金属酸化物を担持するようにしても良い。最も好ましい弁金属酸化物の例はチタンとタンタルの混合酸化物であり、該混合酸化物は塩化チタンと塩化タンタルの混合塩酸溶液をチタン基体上に塗布し450~650℃で熱分解を行い、前記基体上に結晶性の良くないルチル型の酸化物層として形成できる。ダイヤモンドが共存しない場合の前記酸化物層の電気抵抗は0.1~0.001Ωcm程度であり、ダイヤモンドに通電することが可能になる。

【0016】CVD法ではダイヤモンドと硼素等の不純物の基体への担持を同一のタイミングで行う必要があるため、ダイヤモンドの電極基体への担持（電極物質層の

形成）と不純物の添加（導電性の付与）をそれぞれの最適条件で行うことができず、電極性能を最大限に引き出すことができなかった。これに対し本発明では不純物の添加を電極物質層の形成とは別に行えるため（同時に行うことも可能）、最大性能の電極を製造できる。このように製造された導電性ダイヤモンドと弁金属酸化物を含む電極物質層を表面に被覆した不溶性金属電極は、酸素過電圧が高く、水電解による酸素やオゾン発生、更に有機物の電解酸化用等の陽極として幅広く利用でき、陰極としての使用も可能である。このような電極を電解槽内に組み入れる際には、イオン交換膜を使用して該電解槽を陽極室及び陰極室の2室、又は陽極室、中間室及び陰極室の3室に区画した前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に設置する。前記イオン交換膜はフッ素樹脂系及び炭化水素樹脂系のいずれを使用しても良いが、耐食性の面からは前者が好ましい。該イオン交換膜は、陽極及び陰極で生成する各イオンが対極で消費されることを防止するとともに、液の電導度が低い場合に電解を速やかに進行させる機能を有する。

【0017】前記電極をガス電極として2室型電解槽で使用する場合は、イオン交換膜と陰極との間に陰極室を、又陽極とイオン交換膜の間に陽極室を設けるようにしても良いが、液電導度が低い場合には槽電圧の上昇を招き槽構造も複雑になり、更に各極での気液分離が必要となるため、電極をイオン交換膜に接合する構造を採用することが最も望ましい。この場合陽極室は実質的にガス室となり一方陰極室は気液混合状態となる。電解槽の材料は、使用する電解液や生成するガス等に応じて異なるが、耐久性及び安定性の観点から、ガラスライニング材料、カーボン、高耐食性の中間層、ステンレス及びPTFE樹脂等の使用が望ましい。電極とイオン交換膜を密着させることが望ましい場合は、前もってそれらを機械的に結合しておくか、あるいは電解時に圧力を与えておけば良い。この際の圧力は0.1~30kgf/cm²が好ましい。

【0018】電解条件は、使用する電解液等により変化するが、温度を5~40℃、電流密度を1~500A/dm²とすることが好ましい。陽極室に塩素を添加して水電解を行なうと、陽極室に次亜塩素酸を生成し該次亜塩素酸により液性が酸性となり酸性水が生成する。一方陰極室では通常の水電解により弱アルカリ性水が生成する。この電解において陽極物質として前述した導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用すると、長期間電解を継続しても電極物質が溶出することがなく、従って得られる酸性水中に金属混入がなく極めて高純度な酸性水が得られ、この酸性水は半導体デバイスの洗浄用水等として最適である。又陽極室に純水を供給し電解を行なうと、下式に従ってオゾンが生成する。



【0019】このオゾン生成の場合にも陽極物質として

前記導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用すると、生成するオゾンに電極物質が混入することがなく、非常に高純度のオゾンガスやオゾン水を得ることができる。更に工業電解では、フッ素、臭素及び沃素のような腐食性の成分を含む電解液の電解が必要になることがある。このような腐食性成分の含む電解液の電解に従来のDSEを使用すると短期間の電解であればさほど支障は生じないが、長期間の電解になると前記DSEの消耗が起こり安定な電解を継続できなくなる。これに対し、本発明の電解用電極では、導電性ダイヤモンド構造の電極物質を使用するため、腐食性成分を有する電解液中の耐久性がDSEと比較して遙かに大きく、長期間の安定した電解操作を可能にする。

【0020】次に添付図面に基つて本発明に係わる不溶性基体電極及び該電極を使用する電解槽を例示する。図1は本発明により製造した不溶性金属電極を使用する2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図、図2は同じく3室型電解槽の一例を示す概略縦断面図、図3は他の2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図である。図1において、2室型電解槽1はイオン交換膜2により陽極室3と陰極室4とに区画され、前記イオン交換膜2の陽極室3側に導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極5が、陰極室4側に例えば金属メッシュから成る多孔性陰極6がそれぞれ密着している。陽極室3の底面及び上面には純水又は塩溶液の供給口7及び酸性水取出口8が、陰極室4の底面及び上面には純水供給口9及びアルカリ水取出口10がそれぞれ設置されている。なお11はイオン交換膜2と周縁部間のパッキングである。

【0021】図2において、3室型電解槽21は、陽イオン交換膜22により陽極室23及び中間室24に、又陽イオン交換膜25により前記中間室24と陰極室26に区画されている。前記陽イオン交換膜22の陽極室23側には導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極27が、又前記陽イオン交換膜25の陰極室26側には多孔性陰極28がそれぞれ密着している。陽極室23の底面及び上面には純水供給口29及び酸性水取出口30が、中間室24の底面及び上面には塩化アンモニウム等の塩溶液供給口31及び塩溶液取出口32が、陰極室26の底面及び上面には純水供給口33及びアルカリ水取出口34がそれぞれ設置されている。なお35はイオン交換膜22、25と周縁部間のパッキングである。

【0022】図3において、2室型電解槽41は小径の連結部42に設置されたイオン交換膜43により陽極室44と陰極室45とに区画され、前記陽極室44中には前記イオン交換膜43から離間して導電性ダイヤモンド構造の電極物質から成る陽極46が吊支され、陰極室45側にも同様に例えば金属メッシュから成る多孔性陰極47がイオン交換膜から離間して吊支されている。陽極室44及び陰極室45のそれぞれの上面上には生成ガス取出口48、49が設置されている。

【0023】図1及び図2のいずれの電解槽1、21で

も、純水又は塩溶液供給口7又は塩溶液供給口31から純水や塩化アンモニウム水溶液や硫酸等の塩溶液を供給しながら両電極5、6及び27、28間に通電すると、陽極室で酸性水が陰極室でアルカリ水が、少なくとも陽極室では前記ダイヤモンドの溶出がないため金属成分を含有することなく生成する。又図3の電解槽41では、陽極室44及び陰極室45内に電解液を満たし、両電極46、47間に通電することにより、所定の生成ガスが発生する。この場合にも少なくとも両電極の一方が導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有し該ダイヤモンドの溶出がないため不純物を含有しない電解液やガスが得られる。

【0024】

【実施例】次に本発明に係わる不溶性金属電極及び該電極を使用する電解槽の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0025】

【実施例1】粒径1～5 μm の工業用合成ダイヤモンドを酸化硼素粉末と混合し、600 $^{\circ}\text{C}$ の窒素雰囲気中で10時間加熱し、放冷後取り出して水洗し、メンブランフィルターで濾過しフィルター上にダイヤモンド粉末を得た。このダイヤモンド粉末の硼素含有量を蛍光X線で測定したところ、ダイヤモンド中に硼素が5000～7000ppm含まれていることが判った。純チタン板の表面をグリットブラストにより十分荒らしてから塩酸中で水洗してブラスト粉を完全に取り除いた。この純チタン板を更に空気雰囲気中のマッフル炉に入れて650 $^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱酸化し、その後炉中で放冷して表面の酸化物が剥離しないようにしてから炉から取り出し電極基体とした。

【0026】塩化チタンと塩化タンタルの混合塩酸溶液(チタンとタンタルの重量比は85:15)を作製し、前記ダイヤモンド粉末を懸濁した。この懸濁液を前記電極基体表面に塗布し乾燥後、530 $^{\circ}\text{C}$ に保たれたマッフル炉に入れて10分間加熱焼成した。この塗布-焼成を10回繰り返してダイヤモンドを10g/ m^2 担持した電極板を作製した。この電極板を陽極とし、又ニッケルメッシュを陰極とし、陽イオン交換膜(デュボン社製のナフィオン117)で陽極室と陰極室に区画された電解槽の陽極室に150g/リットルの硫酸水溶液を満たし、両極間に通電して電解を行った。電流密度は100A/ dm^2 であった。電解による発生ガスからオゾン臭が生じ、オゾン発生率の電流効率を沃素滴定で測定したところ、0.5～1%であった。この電流効率は通常オゾン発生に使用される酸化鉛電極の約1/3の電流効率であるが、白金電極の電流効率よりは遙かに高かった。

【0027】

【実施例2】粒径0.2～2 μm のダイヤモンド粉末に、800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱CVD法により硼素を含有するダイヤモンド層を蒸着させて約10000ppmの硼素を含有するダイヤモンド粉末を作製した。このダイヤモンド粉末を、実施例1と同一条件で塩化チタンと塩化タンタルの混合

塩酸溶液を使用して純チタン板上に被覆して電極板を作製した。更にこの電極板を陽極として使用し実施例1と同一条件で電解を行ったところ、電流密度100 A/dm² で2000時間から2500時間の寿命があり、実用電極として十分使用できることが判った。

【0028】

【実施例3】電極基体として純チタン板から作製したエクスバンドメッシュを使用したこと以外は実施例1と同様にして電極板を準備した。固体電極質としてデュボン社製ナフィオン117 陽イオン交換膜を用い、この陽イオン交換膜に前記電極板を陽極として密着させ、陰極としては導電性カーボンシートを陽極の反対側に密着させて電解槽を組み立てた。この電解槽の陽極室に超純水を供給しながら電流密度30A/dm² で電解を行った。これにより陽極室から酸化還元電位が1200mVの酸性水が得られた。

【0029】

【発明の効果】本発明は、導電性を有するダイヤモンドの微粉末を弁金属塩を含む液中に懸濁した塗布液を、弁金属基体表面に塗布し熱分解により該基体表面に前記ダイヤモンド微粉末と弁金属酸化物を電極物質層として被覆することを特徴とする不溶性金属電極の製造方法である。水電解や腐食性成分を含有する電解液の電解に導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有する電極を使用すると、該ダイヤモンドの耐久性により電極の消耗つまり電極物質の溶出が殆どなくなって安定した電解操作を長期間継続することが可能になり、更に該電極物質の溶出がなくなることから、電解操作により得られる陽極液、陰極液及び生成ガス中に前記電極物質の溶出に起因する不純物の混入がなくなり、高純度の電解液又は生成ガスが得られる。

【0030】本発明により製造した不溶性金属電極を使用して製造する電解液特に陽極液は、特に半導体デバイス等の不純物含有量を極度に低く維持することが要求される洗浄用水として要求される各種要件を備え、該洗浄用水として効率良く使用できる。該洗浄水等は大量に生産することが必要になることが多く、従来のCVD法により電極基体に導電性ダイヤモンドを担持する方法では、大型の電極を製造することが困難であったため

要請に応えられなかった。しかしながら本発明方法は電極基体に導電性ダイヤモンドを含む懸濁液を塗布し熱分解により前記ダイヤモンドを電極基体に担持する手法であるため、任意形状及び任意の大きさの電極基体に容易にかつ均一に導電性ダイヤモンドを含む電極物質層を電極基体上に被覆形成して大型の電極を比較的小型の装置で製造でき、更に大幅なコストダウンも達成できる。

【0031】しかも本発明では電極基体の材質と前記電極物質層の材質が弁金属という共通成分を有するため、電極物質層が電極基体に強力に密着し長期間の使用に耐えられる。本発明方法では、CVD法による厳しい条件と異なり本発明では条件制約が殆どなくなり、原料であるダイヤモンドの製造や硼素等の不純物ドーピングの時期等を殆ど任意に行えるようになった。更に原料のダイヤモンドと電極の製造を別個に行えるため、それぞれの製造を別個の最適条件下で実施できる。本発明方法により製造した電極は2室法又は3室法電解槽の陽極又は陰極として使用できる。この電解槽は酸性水やアルカリ性水の製造用に好適に使用され、該電解槽に使用される陽極及び陰極の少なくとも一方が前述した導電性ダイヤモンド構造の電極物質を有しているため、安定した電解操作を長期間継続できかつ電極物質の溶出に起因する不純物の混入がない電解液や生成ガスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造した不溶性金属電極を使用する2室型電解槽の一例を示す概略縦断面図。

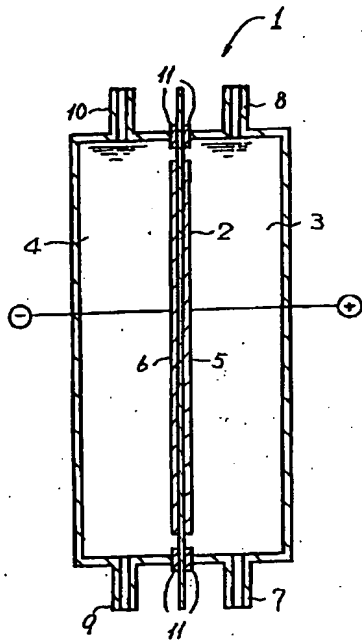
【図2】同じく3室型電解槽の一例を示す概略縦断面図。

【図3】2室型電解槽の他の例を示す概略縦断面図。

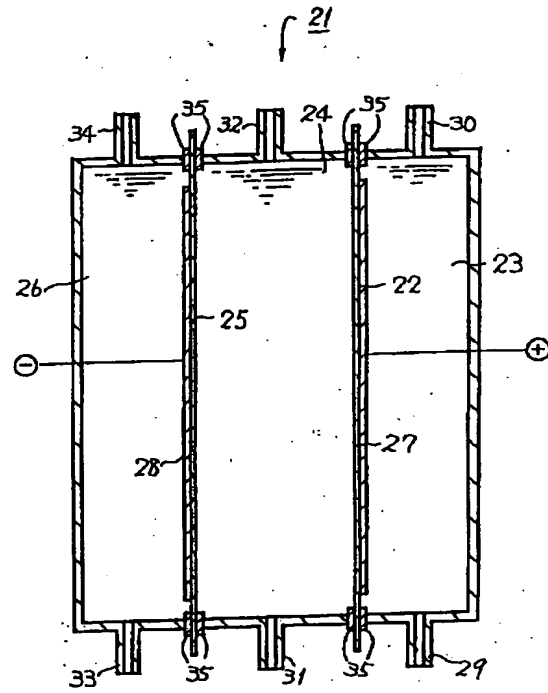
【符号の説明】

1・・・電解槽 2・・・イオン交換膜 3・・・陽極室 4・・・陰極室
5・・・陽極 6・・・陰極 21・・・電解槽 22・・・イオン交換膜 23・・・陽極室 24・・・中間室 25・・・イオン交換膜 26・・・陰極室 27・・・陽極 28・・・陰極 41・・・電解槽 43・・・イオン交換膜 44・・・陽極室 45・・・陰極室 46・・・陽極 47・・・陰極

【図1】



【図2】



【図3】

